

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

18.08.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 8月21日
Date of Application:

出願番号 特願2003-297323
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2003-297323]

出願人 三菱レイヨン株式会社
Applicant(s):

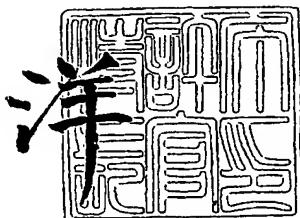
REC'D	07 OCT 2004
WIPO	PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 9月24日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

八月



【書類名】 特許願
【整理番号】 P150451000
【提出日】 平成15年 8月21日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C07C 29/04
【発明者】
【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社大竹事業所内
【氏名】 小泉 淳史
【発明者】
【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社大竹事業所内
【氏名】 小川 朗
【特許出願人】
【識別番号】 000006035
【氏名又は名称】 三菱レイヨン株式会社
【代表者】 皇 芳之
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 010054
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【物件名】 図面 1

【書類名】特許請求の範囲**【請求項 1】**

反応蒸留装置を用いて、スルホン類、ケトン類、エーテル類、有機カルボン酸類からなる群より選ばれる少なくとも1種の溶媒と、陽イオン交換樹脂触媒の存在下、イソブチレンと水から連続的に第3級ブチルアルコールを製造する方法。

【請求項 2】

溶媒がスルホラン、アセトン、ジオキサン、酢酸からなる群より選ばれる少なくとも1種の溶媒である請求項1記載の第3級ブチルアルコールの製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】第3級ブチルアルコールの製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、第3級ブチルアルコールを製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

陽イオン交換樹脂を触媒として使用し、イソブチレンと水との水和反応で第3級ブチルアルコールを製造する方法は従来から知られている。例えば、特許文献1には反応蒸留塔で第3級ブチルアルコールを製造する方法が記載されている。また、特許文献2には水和反応の溶媒としてスルホランを使用して第3級ブチルアルコールを製造する方法が記載されている。

【特許文献1】特開平3-106840号公報

【特許文献2】特開平8-53381号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

特許文献1の方法では、水相と、イソブチレン含有炭化水素からなる油相、および陽イオン交換樹脂との接触が十分でなく水和反応の速度が低いため工業的に実施するには触媒を多量に必要とするという問題があった。また特許文献2の方法では、水和反応が平衡反応であるためイソブチレンの転化率が制限されるため、イソブチレン濃度が低い原料を使用すると生産性が低い（収量が少ない）という問題があった。

【0004】

本発明は、これらの問題に鑑みてなされたものであり、その目的はイソブチレンの水和反応の速度が高く、イソブチレン転化率が高い第3級ブチルアルコールの製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは上記課題を解決するために、イソブチレンの水和反応について鋭意検討した結果、反応蒸留装置を用いて、特定の溶媒を存在させることで、低濃度イソブチレンを原料としても高いイソブチレン転化率を達成でき、また反応速度を飛躍的に向上させ、従来の方法に比べ触媒量を大幅に低減できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】

すなわち本発明は、反応蒸留装置を用いて、スルホン類、ケトン類、エーテル類、有機カルボン酸類からなる群より選ばれる少なくとも1種の溶媒と、陽イオン交換樹脂触媒の存在下、イソブチレンと水から連続的に第3級ブチルアルコールを製造する方法である。溶媒としてはスルホラン、アセトン、ジオキサン、酢酸からなる群より選ばれる少なくとも1種の溶媒が好ましい。

【発明の効果】

【0007】

本発明では、高いイソブチレンの水和反応速度で第3級ブチルアルコールを製造することができる。また、低濃度イソブチレンを原料として用いても高いイソブチレン転化率で第3級ブチルアルコールを製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

原料のイソブチレンとして、イソブチレンを単独で用いてもよいが、通常はイソブチレン含有炭化水素からなる液化ガス（以下、単に液化ガスという）を使用する。イソブチレン含有炭化水素としては、イソブチレンを含むブテン類、ブタン類等の混合物等が挙げられる。工業的には石油類の熱分解、水蒸気分解、接触分解等により得られるC4炭化水素混合物、好ましくはこれらからブタジエンを除去したものが用いられる。C4炭化水素混

合物中のイソブチレン濃度は特に限定されないが、工業的に入手できるものは通常80質量%以下である。液化ガス中のイソブチレン濃度は原料入手および反応速度向上の点で5～60質量%が好ましく、10～60質量%がより好ましい。

【0009】

また、原料のイソブチレンとして、水和反応を行った後の未反応イソブチレンを含有する液化ガスを原料として用いることができる。この場合、イソブチレンは消費されC4炭化水素混合物中のイソブチレン濃度が通常5～15質量%程度とかなり低濃度になっているが、本発明の方法では充分反応に供することが可能である。未反応イソブチレンを含有する液化ガスは、第3級ブチルアルコール水溶液との混合物となっていることが多いが、本発明では、このような混合物を分離することなくイソブチレン原料として使用できる。

【0010】

原料の水は特に限定されないが、例えば蒸留水、脱イオン水、飲料水等が使用できる。水の量は、イソブチレンの二量体、三量体の抑制および反応速度向上の観点でイソブチレン1モルに対して1.0～10モルが好ましく、1.05～8モルがより好ましい。

【0011】

本発明で使用する溶媒は、スルホン類、ケトン類、エーテル類、有機カルボン酸類からなる群より選ばれる少なくとも1種である。溶媒はこれらの群に含まれる2種類以上の溶媒の混合溶媒であってもよく、また前記の群に含まれない溶媒を含む混合溶媒であってもよい。

【0012】

スルホン類の溶媒としては、例えば、スルホラン、2-メチルスルホラン、3-メチルスルホラン、3-プロピルスルホラン、3-ブチルスルホラン、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、メチルエチルスルホン、ジプロピルスルホン、スルホナール、トリオナール等が挙げられる。

【0013】

ケトン類の溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、メチル-n-ブチルケトン、メチル-n-イソブチルケトン、メチル-n-アミルケトン、メチル-n-ヘキシルケトン、ジエチルケトン、エチル-n-ブチルケトン、ジ-n-プロピルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサン等が挙げられる。

【0014】

エーテル類の溶媒としては、例えば、1,4-ジオキサン、トリオキサン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等が挙げられる。

【0015】

有機カルボン酸類の溶媒としては、カルボン酸無水物を含み、例えば、酢酸、無水酢酸、プロピオン酸、無水プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸等が挙げられる。

【0016】

中でも、本発明で使用する溶媒としては、スルホラン、アセトン、ジオキサン、酢酸が好ましい。

【0017】

溶媒の量は、反応速度および経済性の観点から、反応蒸留装置に供給されるイソブチレン1モルに対して、下限は0.01モル以上が好ましく、0.05モル以上がより好ましい。一方、上限は1.0モル以下が好ましく、0.8モル以下がより好ましい。

【0018】

本発明で使用する陽イオン交換樹脂としては、反応速度向上の点で強酸性型陽イオン交換樹脂が好ましい。強酸性型陽イオン交換樹脂としては、例えばスチレンとジビニルベンゼンとの共重合体を母核として、これにスルホン酸基の入ったポリスチロールスルホン酸型樹脂、フェノールとホルムアルデヒドを縮合したものにスルホン酸基の入ったフェノールスルホン酸型樹脂、フッ化ビニルエーテルとフルオロカーボンとの共重合体にスルホン酸基の入ったパーカロスルホン酸樹脂等が挙げられる。

【0019】

また、陽イオン交換樹脂は、幾何学的構造によりゲル型、物理的な細孔を有する多孔性型等に分類されるが、反応速度向上の点で多孔性型陽イオン交換樹脂が好ましい。多孔性型陽イオン交換樹脂としては、例えば、バイエル社製のレバチット（商品名）やロームアンドハース社製のアンバーリスト（商品名）等が挙げられる。

【0020】

本発明で使用する反応蒸留装置とは、触媒が存在する反応部を有しており、該反応部において反応と蒸留が同時に見えるものである。このような反応蒸留装置としては、例えば図1に示すような陽イオン交換樹脂を充填した反応部1を有し、該反応部において反応と蒸留が同時に見える形式のものが挙げられる。反応蒸留装置は、反応部より上段には濃縮部2、下段には回収部3を有し、リボイラおよびコンデンサを備えたものが好ましい（図1ではリボイラ、コンデンサは省略してある）。また、コンデンサの下流に水分離のためのデカンタを必要に応じて配置してもよい。

【0021】

陽イオン交換樹脂の充填方法は特に制限されないが、陽イオン交換樹脂は通常0.3～1.2mm程度の粒径の粒子であるため、そのまま塔内に充填すると圧力損失が大きくなってしまう。このため、例えば、ステンレス、ナイロン、ガラス繊維、ポリエスチル、綿等で編んだ円筒形、球形、ドーナツ形、立方形、チューブ形を成した袋状の入れ物に陽イオン交換樹脂を入れて保持する方法、金網に編んだコルゲート板等に陽イオン交換樹脂をサンドイッチ状に挟んで保持する方法、トレイ上に金網製のコンテナを設置し陽イオン交換樹脂を保持する方法、陽イオン交換樹脂と、ラシピリング、ベルルサドル等の充填材と混ぜて充填する方法等により空隙率を高めることが好ましい。また、空隙率は60～95%とすることが好ましい。

【0022】

例えば図1の反応蒸留装置では、反応部1で原料および陽イオン交換樹脂が有効に接触できるよう原料イソブチレンは反応部より下の箇所4から、原料水は反応部より上の箇所5から供給することが好ましい。一方、溶媒の供給方法は特に限定されないが、その沸点が水より高い場合には反応部より上の箇所から供給するのが好ましく、水より低い場合には、その沸点に応じた反応部の適切な箇所から供給することが好ましい。

【0023】

水和反応を行う際の反応部の温度（反応温度）は、高すぎると副反応を引き起こし、低すぎると反応速度が低下するため25～100℃が好ましく、45～90℃がより好ましい。反応圧力については、反応温度に対応したイソブチレン含有炭化水素からなる液化ガスの蒸気圧に相当し、0.2～2MPaが好ましく、0.4～1.6MPaがより好ましい。

【0024】

反応に際しては、塔頂のペーパー6をコンデンサで凝縮させて得られる液の一部を留出液として抜出し、それ以外は塔内に還流させることが好ましい。

【0025】

また、第3級ブチルアルコールを含む塔底液7は連続的に抜出すことが好ましい。抜取出された液は、アルコール分離塔等により必要に応じて第3級ブチルアルコールと溶媒とに分離することができる。ここで得られた第3級ブチルアルコールは製品となる。また、分離された溶媒は反応蒸留装置に返送して繰り返し用いてもよい。

【0026】

溶媒を反応蒸留装置内に存在させる方法としては、例えば、溶媒を単独で塔内に供給する方法、溶媒と原料イソブチレンまたは原料水との混合液の形態で塔中に供給する方法等が挙げられる。

【実施例】

【0027】

以下に、実施例を用いて本発明を更に詳細に説明するが、これらの実施例は本発明の一例を示すもので、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、留出液およ

び塔底液の組成はキャピラリーガスクロマトグラフィーにより分析した。

【0028】

[実施例1]

反応蒸留装置は、リボイラ、コンデンサ、水分離用デカンタを備えた内径80.7mm、高さ2,700mm（濃縮部600mm、反応部1,500mm、回収部600mm）のステンレス製充填塔を用いた。

【0029】

触媒の陽イオン交換樹脂としてはバイエル社製の強酸性のマクロポーラス型イオン交換樹脂レバチット キャトリリスト K2621を使用した。触媒は、予め水で膨潤させたものを80メッシュの金網製小袋に入れたものを反応部に充填した。この時の触媒充填量は2.64リットルであり、反応部の空隙率は64%であった。

【0030】

濃縮部および回収部には、東京特殊金網社製のステンレス金網製不規則充填物マクマホンパッキング（6mm）をそれぞれ充填した。

【0031】

原料イソブチレンとしては、イソブチレン、イソブタンおよび含水第3級ブチルアルコール（86質量%）から模擬的に調製した「固定床式反応器でイソブチレンの水和反応を行った後の未反応イソブチレンを含有する液化ガス」を使用した。表1にこの原料イソブチレンの組成を示した。この原料イソブチレンは予熱器で80℃まで昇温して反応部より下100mmの位置に設けた液化ガス供給ラインから連続的に供給した。この供給液の組成および流量を表1に示した。

【0032】

【表1】

	液化ガス供給ライン	原料水供給ライン	反応蒸留装置の留出液	反応蒸留装置の塔底液
イソブチレン 質量%	6.1		0.8	
イソブタン 質量%	45.7		99.2	
水 質量%	6.8	60.0	trace	12.6
TBA 質量%	41.4		trace	84.7
スルホラン 質量%		40.0		2.7
流量 g/hr	6,706	264	3,092	3,878

【0033】

溶媒としてはスルホランを使用した。スルホランは原料水と混合したものを反応部より上100mmの位置に設けた原料水供給ラインから連続的に供給した。この供給液の組成および流量を表1に示した。このときのスルホランと原料水の量は、供給されるイソブチレンに対して、それぞれ0.12倍モルおよび1.2倍モルであった。なお、液化ガス供給ラインから供給された含水第3級ブチルアルコール由来の水のほとんどは、供給後直ちに供給位置より下に移り反応には関与しないので原料水には含めない。

【0034】

反応蒸留装置は、塔頂圧力0.51 MPa、反応部の温度46°C、リボイラ内温131°Cで運転し、水和反応を行った。反応が安定した3時間後の留出液と塔底液の組成および流量を表1に示した。また、このときのイソブチレンの転化率、単位触媒量あたりのイソブチレン消費速度を表2に示した。

【0035】

[比較例]

原料水供給ラインからスルホランを供給せず原料水だけを供給した以外は実施例1と同様に行った。その結果を表2に示した。この結果からスルホランが存在しないとイソブチレン転化率が低く、単位触媒あたりのイソブチレン消費速度も低いことが判る。

【0036】

[実施例2、3]

供給イソブチレンに対するスルホランのモル比を0.06倍モル（実施例2）、0.8倍モル（実施例3）とした以外は、実施例1と同様に行った。その結果を表2に示した。

【0037】

[実施例4～6]

イソブチレンに対する溶媒のモル比はそのままで、溶媒をスルホランからアセトン（実施例4）、ジオキサン（実施例5）、酢酸（実施例6）にえた以外は実施例1と同様に行なった。結果を表2に示した。

【0038】

【表2】

	溶媒の種類	供給イソブチレン に対するモル比	イソブチレン 転化率 %	単位触媒あたりの イソブチレン消費 速度 mol/hr/L— IER
実施例1	スルホラン	0.12	94	2.6
比較例	なし	0	54	1.5
実施例2	スルホラン	0.06	91	2.5
実施例3	スルホラン	0.8	91	2.5
実施例4	アセトン	0.12	93	2.6
実施例5	ジオキサン	0.12	90	2.5
実施例6	酢酸	0.12	90	2.5

【図面の簡単な説明】

【0039】

【図1】反応蒸留装置の概略図

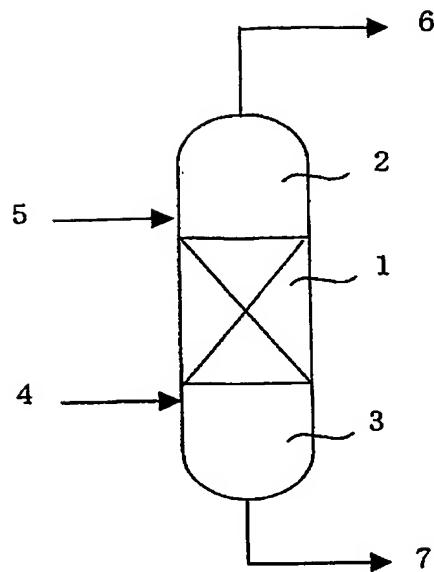
【符号の説明】

【0040】

1. 反応部
2. 濃縮部
3. 回収部
4. 原料ガスおよび／または溶媒供給ライン

5. 原料水および／または溶媒供給ライン
6. 塔頂のペーパー
7. 第3級ブチルアルコールを含む塔底液

【書類名】 図面
【図1】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 イソブチレンの水和反応の速度が高く、イソブチレン転化率が高い第3級ブチルアルコールの製造方法を提供する。

【解決手段】 反応蒸留装置を用いて、スルホン類、ケトン類、エーテル類、有機カルボン酸類からなる群より選ばれる少なくとも1種の溶媒と、陽イオン交換樹脂触媒の存在下、イソブチレンと水から連続的に第3級ブチルアルコールを製造する。この際に使用する溶媒としては、スルホラン、アセトン、ジオキサン、酢酸からなる群より選ばれる少なくとも1種の溶媒が好ましい。

【選択図】なし

特願 2003-297323

出願人履歴情報

識別番号

[000006035]

1. 変更年月日

1998年 4月23日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区港南一丁目6番41号

氏 名

三菱レイヨン株式会社